



Bestimmung von prioritären organischen Substanzen in schwebstoffhaltigem Oberflächenwasser mittels Festphasenextraktionsscheiben und Gaschromatographie-Massenspektrometrie

Christine Erger (christine.erger@uni-due.de)

IWW Zentrum Wasser, Mülheim an der Ruhr und Instrumentelle Analytische Chemie, Universität Duisburg-Essen

Zusammenfassung

Schwebstoffe stören häufig die Analyse von Oberflächenwässern bei der Verwendung von konventionellen Methoden, wie der Flüssig-flüssig-Extraktion (LLE), aufgrund unvollständiger Analytextraktion und Verstopfungen. Um einen Mehraufwand durch die Abtrennung und separate Analyse von Schwebstoffen und Wasserphase zu vermeiden, wurde basierend auf Festphasenextraktionsscheiben eine Multikomponentenmethode für 54 organische Substanzen, unter Berücksichtigung der Anforderungen der europäischen Wasserrahmenrichtlinie (Richtlinie 2000/60/EC), entwickelt. Durch die Kombination eines Probenvorbereitungsverfahrens mit zwei Gaschromatographie-Massenspektrometrie-Methoden, die sich nur in ihren Injektionsmodi unterschieden, konnte ein großer Konzentrationsbereich abgedeckt werden. Die erreichten Bestimmungsgrenzen von bis zu 0,1 ng/L sind niedriger als die bisher in der Literatur beschriebenen. Die Gesamtanalysenzeit beträgt 2,5 h/Probe.

1. Einleitung

Die europäische Wasserrahmenrichtlinie (WRRL, Richtlinie 2000/60/EG) wurde mit dem Ziel eingeführt, durch länderübergreifende Maßnahmen die aquatische Umwelt zu schützen und bis 2015 einen guten Zustand der Gewässer zu erreichen. Dazu werden die Gewässer auf die in der Richtlinie 2008/105/EG und in der Oberflächengewässerverordnung (OGewV) genannten prioritären und prioritär gefährlichen Stoffen intensiv überwacht. Viele dieser Substanzen können auf Grund ihrer hydrophoben Charakters stark an den in Oberflächengewässer befindlichen Schwebstoffen (SPM) sorbieren (Richtlinie 2008/105/EG). Daher muss die Gesamtwasserprobe, d.h. die Wasserprobe einschließlich der darin befindlichen SPM, untersucht werden. Die bisher verwendeten Analysenmethoden, wie die Flüssig-flüssig-Extraktion und die Festphasenextraktion (SPE), werden durch die Bildungen von Emulsionen, Verstopfungen und unzureichender Extraktion von partikelgebundenen Analyten durch die SPM gestört und sind i.d.R. nicht für die Gesamtwasserprobe validiert. Daher werden die SPM häufig von der Wasserphase, z.B. durch Filtration, abgetrennt und die Phasen separat untersucht. Dies ist mit einem erhöhten Zeit- und Arbeitsaufwand verbunden, da neben zusätzlichen Arbeitsschritten, zeitintensive Verfahren, wie beispielsweise die Soxhlet-Extraktion, zur Anwendung kommen (Ademollo et al., 2012). Folglich werden neue Methoden benötigt, die es ermöglichen, die Gesamtwasserprobe zu untersuchen und die von der WRRL geforderten Mindestleistungskriterien zu erfüllen. Zu

diesen gehören u.a., dass die Messunsicherheit der Methode 50 % ($k = 2$) und die Bestimmungsgrenze der Methode 30 % der jeweiligen Umweltqualitätsnorm (UQN) nicht überschreiten dürfen (Richtlinie 2009/90/EG).

Festphasenextraktionsscheiben (SPE disks) können die genannten Anforderungen erfüllen. Sie neigen aufgrund ihres großen Durchmessers (ca. 50 mm) im Vergleich zu herkömmlichen SPE Kartuschen (Durchmesser: 0,6 - 1,3 mm) seltener zu Verstopfungen und ermöglichen dadurch eine simultane Analyse der SPM und der Wasserprobe. Die Extraktion der Gesamtwasserprobe mittels SPE disk wird analog zur der herkömmlich SPE mit Kartuschen durchgeführt (Abb. 1). Bei der Extraktion der Gesamtwasserprobe bleiben die SPM auf dem Festphasenmaterial liegen (Abb. 2) und die Analyten werden bei der anschließenden Elution sowohl vom Sorbens als auch von den Partikeln desorbiert. Dadurch kann der Arbeitsaufwand deutlich reduziert werden.

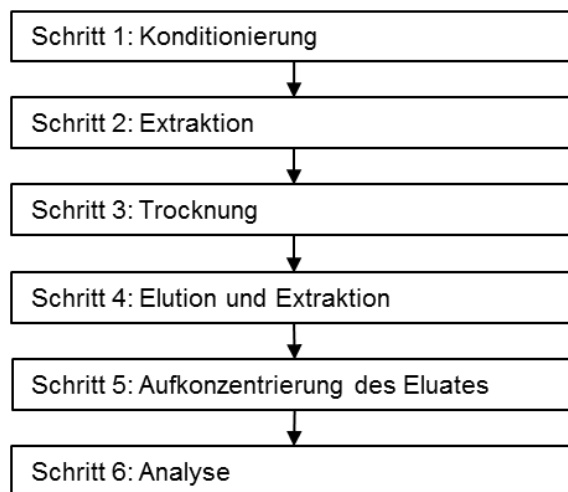


Abb. 1: Übersicht über die Verfahrensschritte in der Festphasenextraktion (SPE).

Ziel dieser Arbeit war es daher eine auf SPE disks basierende Multikomponentenmethode für organische Substanzen zu entwickeln, die die polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK), die polychlorierten Biphenyle (PCB), die polybromierten Diphenylether (PBDE), die Organochlorpestizide (OCP) und andere Pestizide erfasst und die Anforderungen der WRRL berücksichtigt. Besondere Herausforderung war neben der Analyse der Gesamtwasserprobe

die Erreichung der teilweise sehr niedrigen UQN, z.B. für die PBDE mit 0,5 ng/L, und die Abdeckung eines großen Konzentrationsbereiches [UQN: 0,5 (PBDE) - 2400 ng/L (Naphthalin)].

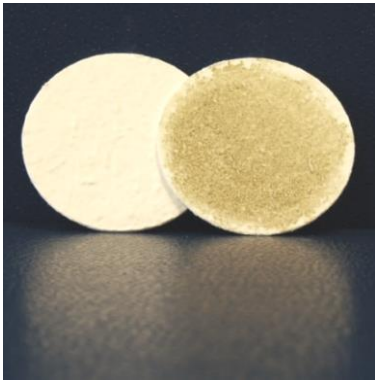


Abb. 2: C₁₈ Festphasenextraktionsscheiben (SPE disk) von Varian Inc. (li.) ohne und (re.) mit Schwebstoffen (SPM).

3. Ergebnisse und Diskussion

Residuales Wasser in der Festphasenextraktion

Nach dem Trocknungsschritt verbleiben kleine Menge Wasser im Phasenmaterial (Abb. 1). Die Ursachen und Auswirkungen dieses residualen Wassers sind bisher kaum untersucht worden. Kenntnisse darüber können jedoch entscheidend sein, um analytische Störungen zu reduzieren, da alle dem Trocknungsschritt folgenden Probenvorbereitungsschritte in der Festphasenextraktion vom residualen Wasser beeinflusst werden (Abb. 1). Bei der Elution und Aufkonzentrierung (Abb. 1), wird beispielsweise sowohl die Auswahl des Lösungsmittels als auch die Wiederfindung vom Restwassergehalt beeinflusst, weil das residuale Wasser nur bedingt mit dem Lösungsmittel mischbar sein kann, wie z.B. mit Ethylacetat oder n-Hexan. Auch die Auswahl der geeigneten Analysemethoden und deren Sensitivität, wie beispielsweise die Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS), kann von der Menge des residualen Wassers beeinflusst werden. Als Einflussfaktoren auf den residualen Wassergehalt während des Trocknungsprozesses konnten neben der Trocknungszeit, der Volumenfluss, der Druck, die Fixierung des Festphasenmaterials, die Art und Menge des Sorbens, sowie Art und Menge der SPM identifiziert werden. Allerdings konnten noch nicht alle Einflussfaktoren vollständig identifiziert werden und die bisherigen Ergebnisse können nur eine Basis für weitere Untersuchungen zum Verständnis des Trocknungsprozesses in der SPE sein (Erger et al., 2012a). Ein Ziel zukünftiger Arbeiten ist daher insbesondere die Identifizierung von SPM-Eigenschaften, die den residualen Wassergehalt nach dem Trocknungsprozess beeinflussen, da sie bei der Untersuchung der Gesamtwasserprobe mit variierenden Ursprungs, wie sie in Monitoring-Projekten vorkommen, von Interesse sind.

Multikomponentenmethode

Aufbauend auf den Ergebnissen der vorherigen Untersuchungen (Erger et al., 2012a; Werres et al., 2009) wurde eine Multikomponentenmethode für 54 organische Xenobiotika in schwebstoffhaltigem Oberflächenwasser mittels

SPE disk/GC-MS unter Berücksichtigung der Anforderung der WRRL entwickelt. Das Verfahren ermöglicht die Bestimmung von PAK, PCB, PBDE, OCP und anderen Pestiziden in 1 L Oberflächenwasser mit SPM-Gehalten von bis zu 1000 mg/Probe. Dazu wurde nach Konditionierung der C₁₈SPE disk mit Aceton und Wasser, 1 L der Gesamtwasserprobe innerhalb von 20 min (50 mL/min) angereichert. Nach 30-minütiger Trocknung der SPE disk im Luftstrom, wurden die Analyten mit viermal 4 mL Aceton vom Phasenmaterial und dem SPM desorbiert. Die kombinierten Eluate wurden mit zwei Volumenstandards versetzt, bei 40 °C im Stickstoffstrom auf 1,5 mL aufkonzentriert und mit GC-MS untersucht. Dazu wurde 1 µL des Extraktes bei einer Temperatur von 80 °C (0 min) in den Injektor injiziert, der anschließend mit 12 °C/min auf 300 °C (5 min) aufgeheizt wurde. Die Temperatur des GC wurde ausgehend von 50 °C (0 min) mit 10 °C/min auf 300 °C (5 min) gesteigert. Die Trennung erfolgte auf einer Optima®-5ms Kapillarsäule (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm). Die Analyten wurden mittels Elektronenstoßionisation (70 eV) ionisiert und im Single-Ion-Monitoring-Modus mittels MS detektiert.

Bei der Validierung des Verfahrens wurden sowohl Proben die mit (I) Analyten und (II) mit zertifizierten Sedimentstandards (CRM) als auch (III) mit Analyten und CRM aufgestockt waren, berücksichtigt. Im Mittel betragen die Wiederfindungsraten, nahezu unabhängig von der Gegenwart von SPM, 79 ± 5 %. Auch im Vergleich zu alternativen Probenvorbereitungsverfahren, wie der LLE und der Soxhlet-Extraktion, die deutliche Abweichungen vom Sollwert zeigten, konnte die SPE disk Methode mit bis zu 70 % höheren Wiederfindungsraten und geringeren Abweichungen vom Sollwert, ihre Leistungsfähigkeit unter Beweis stellen. Die Bestimmungsgrenzen (S/N = 6:1) lagen für die 54 untersuchten Analyten zwischen 1,0 und 38 ng/L (Tab. 1). Damit konnten für 72 % der untersuchten Analyten die Kriterien der WRRL erfüllt werden (Erger et al., 2012b).

Steigerung der Empfindlichkeit

Da das Kriterium, dass die Bestimmungsgrenze 30 % der UQN nicht überschreiten darf, nicht für alle Analyten erfüllt worden ist (Tab. 1), wurde die bestehende GC-MS Methode durch Verwendung der Large-Volume-Injektion (LVI) weiter modifiziert. Bei der LVI wurden anstatt von 1 µL, 175 µL des Eluats mit einer Injektionsgeschwindigkeit von 0,75 µL/s im solvent-vent-Modus (ventflow: 60 mL/min) in den 30 °C warmen Injektor injiziert. Alle anderen Parameter wurden im Vergleich zur vorherigen Methode konstant gehalten.

Die Wiederfindung dieser Methode lag bei 76 ± 14 % und lag damit ähnlich hoch wie bei der zunächst entwickelten Methode. Die Bestimmungsgrenzen liegen für die mittels der LVI Methode untersuchten 24 Analyten zwischen 0,1 und 24 ng/L. Damit konnte für alle Analyten mit Ausnahme von zwei PAKs, die Bestimmungsgrenzen verbessert werden, die bis zu 400-mal niedriger sind als die bisher in der Literatur erwähnten (Erger et al., 2013).

| Substanz | Bestimmungsgrenze (S/N = 6:1) | | |
|---------------------|-------------------------------|----------------------------|---|
| | Inj. Vol. = 1 µL ng/L | Inj. Vol. = 175 µL ng/L | JD-UQN Binnenoberflächengewässer ng/L |
| Naphthalin | 25 | - | 2400 |
| Hexachlorbenzol | 1,8 | - | 10 |
| PCB 28 | 1,8 | 0,2 | - |
| alpha-Endosulfan | 10 | 0,9 | 5 |
| BDE 28 | 2,4 | 0,1 | 0,5 |
| PCB 180 | 3,6 | 1,4 | - |
| BDE 153 | 38 | 8,0 | 0,5 |
| Benzo[g,h,i]perylen | 7,2 | 15 | 2 |

Tab. 1: Bestimmungsgrenze (S/N = 6:1) für ausgesuchte Analyten für die SPE/GC-MS- und SPE/LVI/GC-MS- Methode und der Jahresdurchschnittswert der Umweltqualitätsnormen (JD-UQN) für Binnenoberflächengewässer der WRRL LOQ (S/N = 6:1)

Eine weitere Verbesserung der Bestimmungsgrenzen ließe sich in Zukunft durch Erhöhung des Probenvolumens oder durch Verwendung von empfindlicheren Analysemethoden, wie z.B. die GC-MS/MS erreichen.

4. Schlussfolgerung

Die Kombination der SPE disk Methode mit zwei GC-MS Methoden, die sich nur in ihren Injektionsmodi unterscheiden, ermöglicht es 54 Substanzen in Wasser mit SPM-Gehalten von bis zu 1000 mg/Probe innerhalb einer Gesamtanalysenzeit von 2,5 h/Probe zu untersuchen. Darüber hinaus ermöglicht die Kombination der Methode einen großen Konzentrationsbereich abzudecken, der durch die Mindestleistungskriterien der WRRL und die große Anzahl der untersuchten Analyten vorgegeben ist. Mit dem beschriebenen Verfahren können für 85 % der Analyten die Anforderungen der WRRL erfüllt werden. Mit der 2013 in Kraft getretene Richtlinie 2013/39/EU sind auf die Analytik neue Herausforderungen zugekommen, wie die Überwachung weiterer Substanzen (Beobachtungsliste), die in das hier vorgestellte Verfahren integriert werden können.

Danksagung

Gefördert vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages.



Literatur

- Ademollo, N., Patrolecco, L., Polesello, S., Valsecchi, S., Wollgast, J., Mariani, G., Hanke, G. (2012) The analytical problem of measuring total concentrations of organic pollutants in whole water, *TrAC, Trends Anal. Chem.*, 36, 71-81.
- Erger, C., Balsaa, P., Werres, F., Schmidt, T.C. (2012a) Occurrence of residual water within disk-based solid-phase extraction and its effect on GC-MS measurement of organic extracts of environmental samples, *Anal. Bioanal. Chem.*, 403, 2541-2552.
- Erger, C., Balsaa, P., Werres, F., Schmidt, T.C. (2012b) Multi-component trace analysis of organic xenobiotics in surface water containing suspended particulate matter by solid

phase extraction/gas chromatography-mass spectrometry, *J. Chromatogr., A*, 1249, 181-189.

Erger, C., Balsaa, P., Werres, F., Schmidt, T.C. (2013) Determination of organic priority pollutants in the low ng/L-range in water by solid phase extraction disk combined with large volume injection/gas chromatography-mass spectrometry, *Anal. Bioanal. Chem.*, 405 (2013), 5215-5223.

OGewV - Verordnung zum Schutz der Oberflächengewässer (Oberflächengewässerverordnung), 2011.

Richtlinie 2000/60/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 23. Oktober 2000 zur Schaffung eines Ordnungsrahmens für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich Wasserpolitik; Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaft L 327/1.

Richtlinie 2008/105/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 16. Dezember 2008 über Umweltqualitätsnormen im Bereich der Wasserpolitik zur Änderung und anschließenden Aufhebung der Richtlinie des Rates 82/176/EWG, 84/156/EWG, 84/491/EWG und 86/280/EWG sowie zur Änderung der Richtlinie 2000/60/EG; Amtsblatt des Europäischen Gemeinschaft L 348/84.

Richtlinie 2009/90/EG der Kommission vom 31. Juli 2009 zur Festlegung technischer Spezifikationen für die chemische Analyse und die Überwachung des Gewässerzustands gemäß der Richtlinie 2000/60/EG des Europäischen Parlaments und des Rates; Amtsblatt des Europäischen Gemeinschaft L 201/36.

Richtlinie 2013/39/EU des Europäischen Parlaments und des Rates vom 12. August 2013 zur Änderung der Richtlinien 2000/60/EG und 2008/105/EG in Bezug auf prioritäre Stoffe im Bereich der Wasserpolitik; Amtsblatt des Europäischen Gemeinschaft L 226/1.

Werres, F., Balsaa, P., Schmidt, T.C. (2009) Total concentration analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous samples with high suspended particulate matter content, *J. Chromatogr., A*, 1216, 2235-2240.

Korrespondenzadresse:

Dr. Christine Erger
 Universität Duisburg-Essen
 Fakultät für Chemie
 Instrumentelle Analytische Chemie
 Universitätstrasse 5, 45141 Essen
 Tel.: 0201 183 6772, Fax: 0201 183 6773
 E-Mail: christine.erger@uni-due.de
 Web: <http://www.uni-due.de/iac/>